

Electrochemical gas sensor - comprises lateral glass nipple joined to upper end of glass electrode shaft, and is covered with polymer membrane

Patent Assignee: SCHWABE-INST MESS & SENSORTECHNIK EV

Patent Family (1 patent, 1 country)							
Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
DE 29709141	U1	19970828	DE 29709141	U	19970524	199740	B

Priority Application Number (Number Kind Date): DE 29709141 U 19970524

Patent Details					
Patent Number	Kind	Language	Pages	Drawings	Filing Notes
DE 29709141	U1	DE	6	1	

Alerting Abstract: DE U1

The electrochemical gas sensor is covered with polymer membrane and operates on the Severinghaus principle. The sensor has a glass nipple (B7) joined by melting to the upper end of the glass electrode shaft. The nipple part adjoining the inner shaft space is narrowed in the manner of a capillary. The inner shaft space of the glass electrode is filled, without air bubbles, with electrolyte solution as far as the narrowed section (B8) and an air bubble is included at the end of the glass nipple (B7). A hollow stopper (C6) is incorporated in a radial bore in the sensor housing (C) and has a septum at its centre.

ADVANTAGE - The sensor can be used irrespective of its position and can be applied to all compact membrane-covered gas sensors based on the Severinghaus principle.

International Classification (Main): G01N-027/333 **(Additional/Secondary):** G01N-027/403

Germany

Publication Number: DE 29709141 U1 (Update 199740 B)

Publication Date: 19970828

****Membranbedeckter elektrochemischer Gassensor****

Assignee: Kurt-Schwabe-Institut fuer Mess- und Sensortechnik e.V., 04736 Meinsberg, DE (SCHW-N)

Language: DE (6 pages, 1 drawings)

Application: DE 29709141 U 19970524 (Local filing Utility Model)

Original IPC: G01N-27/333(A) G01N-27/403(B)

Current IPC: G01N-27/333(A) G01N-27/403(B)

Claim: * 1. Membranbedeckter elektrochemischer Gassensor nach dem Severinghaus-Prinzip in Kompaktbauweise, bestehend aus einem Epoxidharzkoerper (A), e inner in diesen Koerper eingegossenen Glaselektroden-pH-Einstabmesskette (B) und einem Sensorgehaeuse (C) aus Kunststoff, dessen untere Oeffnung mit einer Polymermembran (C2) bespannt ist, das mit dem Epoxidharzkoerper elektrolytdicht verbunden, mit einer Elektrolytloesung (C4) gefuehrt, und in

dem die pH-Einstabmesskette so angeordnet ist, dass sich die Polymermembran unter Ausbildung einer dünnen, durch ein Spacermaterial (C5) stabilisierten Schicht der Elektrolytloesung ueber die H⁺-sensitive Messflaeche (B1) der Glaselektrode spannt, wobei am oberen Ende des Schaftes der Glaselektrode ein seitlicher Glasrohrstutzen (B7) angeschmolzen ist, dessen an den Schaftinnenraum grenzender Teil kapillarartig verengt ist, der Schaftinnenraum der Glaselektrode mit dem Innenpuffer luftblasenfrei bis zu dieser Verengung (B8) gefuehrt und am Ende des Glasrohrstutzens durch Zuschmelzen eine Luftblase (B9) eingeschlossen ist, in einer radialen Bohrung im Bund des Sensorgehaeuses (C) ein Hohlstoepfen (C6), in dessen Mitte sich ein Septum befindet, angeordnet ist, der Schaft der Glaselektroden-pH-Einstabmesskette (B) soweit aus der unteren Oeffnung des Sensorgehaeuses (C) herausragt, dass sich die ueber die H⁺-sensitive Messflaeche (B1) gespannte Polymermembran (C2) von der seitlichen Auflage am Sensorgehaeuse eben abhebt und eine bewegliche Flanke (C7) bildet.

Derwent World Patents Index

© 2006 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 8315407

⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Gebrauchsmuster**
⑩ **DE 297 09 141 U 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
G 01 N 27/333
G 01 N 27/403

⑪	Aktenzeichen:	297 09 141.7
⑫	Anmeldetag:	24. 5. 97
⑬	Eintragungstag:	28. 8. 97
⑭	Bekanntmachung im Patentblatt:	9. 10. 97

⑦③ Inhaber:

Kurt-Schwabe-Institut für Meß- und Sensortechnik
e.V., 04736 Meinsberg, DE

⑤④ Membranbedeckter elektrochemischer Gassensor

DE 297 09 141 U 1

DE 297 09 141 U 1



Membranbedeckter elektrochemischer Gassensor

Zweck der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen membranbedeckten elektrochemischen Gassensor nach dem Severinghaus-Prinzip, insbesondere einen Sensor zur Messung des Kohlendioxidgehaltes in Gasen, speziell in Luft.

Stand der Technik

Membranbedeckte potentiometrische Gassensoren, die nach dem Severinghaus-Prinzip funktionieren, sind bekanntlich wie folgt aufgebaut:

- Eine pH-Einstabmeßkette ist im Inneren eines zylindrischen Sensorschaftes oder Sensorgehäuses so angeordnet, daß die auf pH-Änderungen ansprechende, im Folgenden als H^+ -sensitiv bezeichnete Meßfläche in eine Öffnung, die sich an der unteren Stirnseite des Schaftes oder Gehäuses befindet, hineinragt.
- Über diese Öffnung ist flüssigkeitsdicht eine gasdurchlässige Polymermembran gespannt, die die H^+ -sensitive Meßfläche vollständig bedeckt.
- Der Sensorschaft bzw. das Sensorgehäuse ist mit einem Elektrolyten gefüllt, der auf das zu messende Gas mit einer pH-Wertänderung reagiert.
- Die Elektrolytfüllung im Sensorschaft bzw. Sensorgehäuse bildet zwischen der gasdurchlässigen Polymermembran und der H^+ -sensitiven Meßfläche eine dünne Schicht, deren Dicke durch ein Spacematerial, das die Gasdiffusion möglichst wenig behindert, definiert ist.

Zur Messung der pH-Wertänderung, die eine Funktion vom Logarithmus der Partialdruckänderung des zu messenden Gases ist, wird die Glaselektrode trotz ihrer Bruchempfindlichkeit anderen H^+ -sensitiven Elektroden meist vorgezogen, da sie bezüglich Meßwertstabilität und Lebensdauer die besten Ergebnisse liefert.

Dieses Sensorprinzip ist allgemein anwendbar auf Gase, die durch die Polymermembran diffundieren und im Elektrolyten eine pH-Wertänderung bewirken, die in eindeutigen Zusammenhang mit der Gaskonzentration steht. Außer in Sensoren für NH_3 und SO_2 findet dieses Prinzip hauptsächlich Anwendung zur Messung des CO_2 -Partialdruckes in Flüssigkeiten und Gasen, speziell in Luft.

Die Verwendung einer Glaselektrode mit linsenförmiger Glasmembran an der Stirnseite eines Glasrohres bestimmt auch die äußere Form des CO_2 -Sensors, der meist als zylindrischer Stab mit einer gasdurchlässigen Membran am unteren Ende ausgeführt ist. Diese Stabform, die für Messungen in Flüssigkeiten, beispielsweise für den Einbau des Sensors in einen Behälter oder eine Durchflußmeßzelle von Vorteil ist, hat Nachteile, wenn in Gasen gemessen werden soll. Für diesen Einsatzfall werden robuste walzenförmige Kompaktausführungen von 10 bis 30 mm Durchmesser und 10 bis 30 mm Höhe bevorzugt, die entweder steckbar in einer entsprechenden Buchsenaufnahme gehalten und somit leicht zu wechseln sind oder durch Lötkontakte in Leiterplatten elektronischer Meßgeräte integriert werden können.

Ein derartiger Kompaktsensor nach dem Severinghaus-Prinzip für CO_2 bildet die Grundlage der Offenlegungsschrift DE 19515065 und ist dort anhand von Fig. 1 näher beschrieben.

Der CO_2 -Sensor in Kompaktbauweise besteht aus einem runden flachen Kunststoffgehäuse und aus einem abnehmbaren Epoxidharz-Oberteil, das mit einer Überwurfmutter unter Verwendung eines O-Ringes elektrolytdicht am Sensorgehäuse befestigt ist und als Halterung für die Glaselektroden-pH-Einstabmeßkette dient. Eine Platinschicht auf der Außenfläche des Schaftes der Glaselektrode ist Voraussetzung für die elektrolytdichte Halterung der stark



verkürzten pH-Einstabmeßkette im Epoxidharzkörper und bildet die Basis für die Ag/AgCl-Bezugselektrode. Die Gasdiffusionsmembran aus Polymermaterial, die mit einem O-Ring am Sensorgehäuse befestigt ist, spannt sich über die linsenförmige, pH-sensitive Meßfläche der Glaselektrode. Als Elektrolytfüllung wird verdünnte Hydrogencarbonatlösung verwendet, die zwischen der pH-sensitiven Meßfläche und der Polymermembran eine dünne Schicht bildet, deren Dicke von dem verwendeten Spacermaterial bestimmt wird. Ein Membranschutzing mit Metallgitter, der von einer Überwurfmutter gehalten wird, schützt den mechanisch empfindlichen Teil des Sensors.

Der CO₂-Sensor ist durch Wechseln der Polymermembran und Erneuern der Elektrolytfüllung regenerierbar.

Problem

Die Glaselektrode der pH-Einstabmeßkette ist mit Pufferlösung gefüllt. Diese Füllung kann jedoch nicht vollständig, d.h. luftblasenfrei erfolgen. Die glasbläserische Fertigung erfordert es, daß ein Luftraum im Oberteil des Glasschaftes verbleibt, weil das Einschmelzen der inneren Ableitung in die Glaselektrode nach dem Einfüllen der Pufferlösung erfolgt und ein entsprechender Abstand zur Schmelzstelle eingehalten werden muß, um ein Verdampfen von Pufferlösung zu vermeiden. Außerdem würde die vollständige, luftblasenfreie Füllung der Glaselektrode mit Pufferlösung zum Absprennen der H⁺-sensitiven Glasmembran bei Temperaturwechsel führen, weil sich die Ausdehnungskoeffizienten von Glaskörper und Pufferlösung um mindestens eine Zehnerpotenz unterscheiden.

Im Elektrolytraum zwischen Sensorgehäuse und pH-Einstabmeßkette muß beim Füllen des Sensors mit dem Hydrogencarbonatэлектроlyten ebenfalls eine Luftblase zum Druckausgleich verbleiben.

Beim Festschrauben der Überwurfmutter wird das Epoxidharzoberteil auch nach dem Aufsetzen des O-Ringes auf die Dichtfläche noch geringfügig in das Sensorgehäuse hineingedrückt. Eine luftblasenfreie Füllung des Sensors mit Elektrolyt hätte zur Folge, daß dabei die Polymerfolie gedehnt wird und sich von der H⁺-sensitiven Meßfläche abhebt, weil die Elektrolytfüllung nur in diese Richtung ausweichen kann.

Beide Sachverhalte bewirken, daß der CO₂-Sensor nicht lageunabhängig funktioniert. Ein störungsfreier Betrieb des Sensors ist nur bis zu einer Abweichung bis zu 90° von der senkrechten Stellung sicher gewährleistet. Bei größeren Neigungswinkeln oder bei Über-Kopf-Betrieb des Sensors besteht die Gefahr, daß die Luftblase im Inneren der Glaselektrode durch die Pufferfüllung nach oben wandert und die vollständige Bedeckung der Glasmembran mit Pufferlösung behindert.

Die Luftblase in der Elektrolytfüllung kann bei Über-Kopf-Lage des Sensors die Glaselektrode unmittelbar hinter der Polymermembran ringförmig umschließen und damit den Elektrolytkontakt von der dünnen Elektrolytschicht zwischen Polymermembran und H⁺-sensitiver Meßfläche zur Bezugselektrode der pH-Einstabmeßkette behindern oder sogar unterbrechen.

In beiden Fällen ist eine einwandfreie Sensorfunktion nicht mehr garantiert.

Erfindung

Dieses Problem wird durch die Maßnahmen der Ansprüche 1 und 2 gelöst.



Darstellung der Erfindung

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird anhand von Fig. 1 erläutert. Fig. 1 zeigt den membranbedeckten elektrochemischen Gassensor in Kompaktbauweise nach dem Severinghaus-Prinzip mit den erfindungsgemäßen Merkmalen.

Gemäß Fig. 1 besteht ein membranbedeckter elektrochemischer Gassensor aus einem Epoxidharzkörper A mit einer in diesem Körper durch Eingießen befestigten pH-Einstabmeßkette B, der in ein Sensorgehäuse aus Kunststoff C eingesetzt, von der Überwurfmutter D1 gehalten und mit einem O-Ring C1 gegen das Sensorgehäuse abgedichtet ist. Eine Polymermembran C2, gehalten von dem O-Ring C3, verschließt die Bodenöffnung des Sensorgehäuses und spannt sich über die linsenförmige H⁺-sensitive Meßfläche B1 der pH-Einstabmeßkette B. Eine dünne Schicht der Elektrolytfüllung C4 ist zwischen der H⁺-sensitiven Meßfläche B1 der Glaselektrode und der Polymermembran C2 eingeschlossen und wird durch das Spacermaterial C5 stabilisiert. Der Membranschutzing E, dessen Öffnung mit einem Lochblech E1 abgedeckt und mit der Überwurfmutter D2 am Sensorgehäuse C befestigt ist, schützt die empfindlichen Teile des Sensors vor mechanischer Zerstörung.

Die pH-Einstabmeßkette B besteht aus der H⁺-sensitiven Glasmembran B1, der Ag/AgCl-Bezugselektrode B2, dem eingeschmolzenen Innenrohr B3 mit dem Ag/AgCl-Ableitkörper B4 und dem Temperaturfühler B5. Der Innenraum der Glaselektrode ist mit der Pufferlösung B6 luftblasenfrei gefüllt. Am oberen Ende des Glasschaftes ist ein rohrförmiger Seitenstutzen B7 angeschmolzen, dessen Übergangsbereich zum Innenraum der Glaselektrode kapillarartig verengt ist (B8). Eine Luftblase B9 ist im Seitenstutzen B7 durch die kapillarartige Verengung B8 außerhalb der Pufferfüllung der Glaselektrode fixiert, kann somit die Glaselektrodenfunktion bei Lageänderung nicht beeinträchtigen, ist aber ausreichend, um unterschiedliche Wärmeausdehnungen von Glaskörper und Pufferlösung bei Temperaturwechsel auszugleichen. Zweckmäßig ist der Seitenstutzen B7 in Höhe des Bundes A1 am Epoxidharzkörper A angeordnet, um eine Herstellung in ausreichender Länge zu ermöglichen.

Gemäß Fig. 1 befindet sich in einer Bohrung am Bund des Sensorgehäuses C ein Hohlstopfen C6 aus elastischem Material, dessen Mitte als Septum ausgebildet ist. Dieses Septum ermöglicht das luftblasenfreie Füllen des membranbespannten Sensorgehäuses mit dem Hydrogencarbonatэлектролит durch Druckausgleich über eine kleinlumige Spritzenkanüle, mit der das Septum während des Füllprozesses durchstoßen ist.

Die Länge des Glasschaftes der pH-Einstabmeßkette B ist so gewählt, daß der Rand der linsenförmigen H⁺-sensitiven Meßfläche B1, wie in Figur 1 dargestellt, über den Rand der Öffnung des Sensorgehäuses C hinausragt, so daß sich die Polymermembran C2 von der Auflagefläche am Sensorgehäuse abhebt und eine bewegliche Flanke C7 bildet, die unterschiedliche Wärmeausdehnung von Glaskörper, Kunststoffgehäuse und Elektrolytfüllung bei Temperaturwechsel ausgleicht.

Vorteilhafte Wirkungen der Erfindung

Der erfindungsgemäße membranbedeckte elektrochemische Gassensor nach dem Severinghausprinzip in Kompaktbauweise, speziell ausgebildet als CO₂-Sensor kann lageunabhängig betrieben werden. Die Erfindung ist anwendbar auf alle membranbedeckten Gassensoren in Kompaktbauweise, die nach dem Severinghaus-Prinzip funktionieren.

Ein gemäß den Merkmalen der Erfindung hergestellter Sensor, beispielsweise für die Messung der CO₂-Konzentration; ist besonders für den Einsatz in der Sicherheitstechnik vorteilhaft, weil er in tragbare CO₂-Meß- und Warngeräte auch dann eingebaut werden kann, wenn nicht garantiert ist, daß das Gerät immer in einer bestimmten vorgeschriebenen Lage betrieben wird.



Schutzansprüche

1. Membranbedeckter elektrochemischer Gassensor nach dem Severinghaus-Prinzip in Kompaktbauweise, bestehend aus einem Epoxidharzkörper (A), einer in diesen Körper eingegossenen Glaselektroden-pH-Einstabmeßkette (B) und einem Sensorgehäuse (C) aus Kunststoff, dessen untere Öffnung mit einer Polymermembran (C2) bespannt ist, das mit dem Epoxidharzkörper elektrodyticht verbunden, mit einer Elektrolytlösung (C4) gefüllt, und in dem die pH-Einstabmeßkette so angeordnet ist, daß sich die Polymermembran unter Ausbildung einer dünnen, durch ein Spacematerial (C5) stabilisierten Schicht der Elektrolytlösung über die H⁺-sensitive Meßfläche (B1) der Glaselektrode spannt, wobei
 - am oberen Ende des Schaftes der Glaselektrode ein seitlicher Glasrohrstutzen (B7) angeschmolzen ist, dessen an den Schaftinnenraum grenzender Teil kapillarartig verengt ist, der Schaftinnenraum der Glaselektrode mit dem Innenpuffer luftblasenfrei bis zu dieser Verengung (B8) gefüllt und am Ende des Glasrohrstutzens durch Zuschmelzen eine Luftblase (B9) eingeschlossen ist,
 - in einer radialen Bohrung im Bund des Sensorgehäuses C ein Hohlstopfen (C6), in dessen Mitte sich ein Septum befindet, angeordnet ist,
 - der Schaft der Glaselektroden-pH-Einstabmeßkette (B) soweit aus der unteren Öffnung des Sensorgehäuses C herausragt, daß sich die über die H⁺-sensitive Meßfläche (B1) gespannte Polymermembran (C2) von der seitlichen Auflage am Sensorgehäuse eben abhebt und eine bewegliche Flanke (C7) bildet.
2. Membranbedeckter elektrochemischer Gassensor nach dem Severinghaus-Prinzip in Kompaktbauweise gemäß Anspruch 1, wobei die Glaselektroden-Einstabmeßkette (B) im Epoxidharzkörper (A) so angeordnet ist, daß sich der seitliche Rohrstutzen (B7) in Höhe des Bundes (A1) befindet.

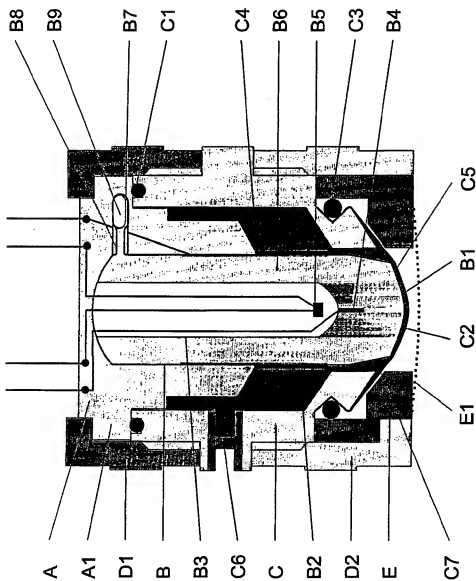


Fig. 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.